

PRODUCTION OF DICYCLOALKYL-SUBSTITUTED SILANE

See EP0602922 for English
Equivalent

Publication number: JP6234777**Publication date:** 1994-08-23**Inventor:** DEERU AARU HAUENSUTEIN; UIRIAMU JIEEMUZU
SHIYURUTSU JI; SHIIN PATORITSUKU DABAAN**Applicant:** DOW CORNING**Classification:****- international:** C07F7/14; C07F7/18; C07F7/00; (IPC1-7): C07F7/12;
B01J23/40; C07F7/14**- european:** C07F7/14; C07F7/18C9A**Application number:** JP19930311473 19931213**Priority number(s):** US19920991072 19921214**Also published as:**

EP0602922 (A2)



EP0602922 (A3)



EP0602922 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6234777

Abstract of corresponding document: **EP0602922**

The instant invention discloses a method for producing dicycloalkylsubstituted silanes by reacting a silane selected from the group consisting of i) halo- or alkoxy silanes having two hydrogen atoms attached to the silicon, ii) monocycloalkylsubstituted halo- or alkoxy silanes having one hydrogen atom attached to silicon, and iii) mixtures thereof; with an unsaturated alicyclic olefin in the presence of a hydrosilylation catalyst and an effective amount of oxygen.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234777

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 07 F 7/12

B 01 J 23/40

C 07 F 7/14

識別記号

庁内整理番号

P 8018-4H

F I

技術表示箇所

8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平5-311473

(22)出願日

平成5年(1993)12月13日

(31)優先権主張番号 991072

(32)優先日 1992年12月14日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション

DOW CORNING CORPORATION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72)発明者 デール アール ハウエンステイン
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドラン
ド、ジェンキンズ ドライブ 2111

(74)代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジシクロアルキル置換シランの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ジシクロアルキル置換シランをヒドロシリル化により安価に製造する方法を提供する。

【構成】 (i) ケイ素に結合した2つの水素原子を有する式(I)のハロー-又はアルコキシシラン、(ii)ケイ素に結合した1つの水素原子を有する式(II)のモノシクロアルキル置換ハロー-又はアルコキシシラン、及び(iii)これらの混合物からなる群から選ばれるシランをヒドロシリル化触媒及び有効量の酸素の存在下に不飽和環式オレフィンと反応させ、ジシクロアルキル置換シランを製造する。

H_2SiR_2 (I)

(ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹ (ここにR¹は炭素原子数1~5のアルキル基である。)から選ばれる。)

$HSiR_2R^2$ (II)

(ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹ (ここにR¹は炭素原子数1~5のアルキル基である。)から選ばれ: R²は炭素原子数少なくとも4のシクロアルキル基から選ばれる。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)及び(B)を含むジシクロアルキル置換シランの製造方法:

(A) 次の(I)及び(II)を、次の(III)及び(IV)の存在下に反応させること、

(I) 次の(i)～(iii)から選ばれるシラン

(i) ケイ素原子に付いた2つの水素原子を有し次の式で示されるシラン類



(ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹ (ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキル基である。)から選ばれる。)

(ii) ケイ素原子に付いた1つの水素原子を有し次の式で示されるシラン類



(ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹ (ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキル基である。)から選ばれ; R²は炭素原子数少なくとも4のシクロアルキル基から選ばれる。)

(iii) これらの混合物;

(II) 炭素原子数少なくとも4の不飽和脂環式オレフィン

(III) ヒドロシリル化触媒

(IV) 有効量の酸素

(B) (A)で製造されたジシクロアルキル置換シランを回収すること。

【請求項2】 前記シランがジクロロシランである請求項1の方法。

【請求項3】 前記シランがモノシクロベンチルジシクロロシランである請求項1の方法。

【請求項4】 前記不飽和脂環式オレフィンがシクロベンテンである請求項1、2又は3の方法。

【請求項5】 前記ヒドロシリル化触媒がロジウム化合物、白金化合物、担体上の白金、白金錯体及びニッケル化合物から選ばれる請求項1、2、3又は4の方法。

【請求項6】 前記酸素が不活性ガスと組み合わされ、制御された速度で反応混合物中に導入される請求項1～5のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジシクロアルキル置換シランの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機ケイ素化合物を製造する従来の方法は、触媒の存在下に-Si-H含有化合物と-C=C-化合物とを反応させる所謂ヒドロシリル化反応を含む。一般には、この触媒は担体上の白金金属、白金化合物又は白金錯体である。しかしながら、ロジウムやニッケルの様な他の金属も用いられる。

【0003】 米国特許No.2,823,218及び3,

40

2

220,972並びにEP-A 0337197は、モノシクロアルキル置換シラン類の製造方法が開示されているが、ヒドロシリル化反応を用いてジシクロアルキル置換シランを製造することは殆ど不可能であることが見いだされた。一般には、ジシクロアルキル置換シランはグリニヤ反応の様なより高価な反応ルートで製造される。例えば、EP-A 10460 590はジシクロベンチルジアルコキシラン類を製造するための2つの方法を述べている。第1のルートは、グリニヤ反応としてのシクロベンチルマグネシウムハライド2モルとテトラメトキシシラン1モルとを反応させることを含む。第2のルートはシクロベンチルマグネシウムハライド2モルとテトラハロゲノシランとを反応させてジシクロベンチルジハロゲノシランを得、次いでこれをメチルアルコールと反応させることを含む。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的の1つは、ジシクロアルキル置換シラン類の製造方法であって、ヒドロシリル化触媒を用いてケイ素に結合した2つの水素原子を有するシラン及び不飽和脂環式オレフィン類を反応させ、この際この反応を酸素の存在下に行うことを含むものを提供することである。

【0005】 本発明の他の目的は、ジシクロアルキル置換シラン類の製造方法であって、ヒドロシリル化触媒を用いてケイ素に結合した1つの水素原子を有するモノシクロアルキル置換シラン及び不飽和脂環式オレフィンを反応させ、この際この反応を酸素の存在下に行うことを含むものを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ケイ素原子に結合した2つの水素原子を有するハロー-又はアルコキシラン類(以下「ジヒドリドシラン」という。)と、炭素原子数少なくとも4の不飽和の脂環式オレフィン又は脂環式オレフィン類とを反応させることによりジシクロアルキル置換シラン類を製造する方法を提供する。この反応は、ロジウム化合物、白金金属、白金化合物、白金錯体及びニッケル化合物から選ばれるヒドロシリル化触媒によって触媒される。反応速度及び付加の選択率のようないくつかのパラメーターを高めるためにこの反応を通じて酸素が導入される。

【0007】 本発明は、ヒドロシリル化触媒を用いて、不飽和の脂環式オレフィンと、ケイ素原子に結合した1つの水素原子を有するモノシクロアルキル置換ハロー-又はアルコキシラン(以下「モノヒドリドシラン」という。)とを反応させることによりジシクロアルキル置換シラン類を製造する方法を、更に提供する。前記モノヒドリドシランは当技術分野で公知の方法を用いて製造する。酸素含有雰囲気下にヒドロシリル化触媒を用いて、このモノヒドリドシランを不飽和脂環式オレフィンと反応させ、ジシクロアルキル置換シランを製造する。

【0008】本発明において有用なジヒドリドシラン類はケイ素原子に結合した2つの水素原子を含むハロー又はアルコキシシラン類である。この本発明において有用なジヒドリドシラン類の例としては、式 H_2SiR_2 （ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹（ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキル基である）から選ばれる。）を有するシラン類がある。Rの具体例を更に挙げれば、塩素及び臭素のようなハライド又はメトキシ及びエトキシのようなアルコキシ基がある。本発明に有用なジヒドリドシラン類の例を更に挙げれば、ジクロロシラン、ジプロモシラン及びジメトキシシランがある。好ましいジヒドリドシランはジクロロシランである。

【0009】本発明において有用なモノヒドリドシラン類はケイ素原子に結合した1つの水素原子を含むハロー又はアルコキシモノシクロアルキル置換シラン類である。本発明に有用なこのモノヒドリドシラン類の具体例を更に挙げれば、式 $HSiR_2R^2$ （ここにRはハライド又はアルコキシ基-OR¹（ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキルである。）から選ばれ；R²は炭素原子数少なくとも4のシクロアルキル基から選ばれる。）で示されるシランである。R²の具体例を更に挙げれば、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシルがある。好ましいR²はシクロペンチルである。

【0010】本発明において有用な不飽和脂環式化合物の例としては、炭素原子数少なくとも4の非置換不飽和脂環式オレフィン類、炭素原子数少なくとも4の置換不飽和脂環式化合物及びこれらの混合物である。本発明に有用なこの非置換不飽和脂環式オレフィン類は1又はそれ以上の不飽和炭素・炭素結合を環中に有するオレフィンである。この非置換不飽和脂環式オレフィン類の更に具体的な例を挙げれば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクタヘキセン、シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3, 5, 7-シクロヘキサジエン及びシクロオクタヘキサジエンがある。本発明において有用な置換不飽和脂環式化合物は、飽和炭素上に（即ち、C=C結合にでない）置換基を含むもののみである。本発明において有用なこの置換不飽和脂環式化合物の更に具体的な例を挙げれば、3-メチルシクロペンテン、3-クロロシクロヘキセン、4-フェニルシクロヘキセン及び3-メチルシクロヘキサジエンがある。好ましい不飽和脂環式オレフィンはシクロヘキセンである。

【0011】本発明において有用な不飽和脂環式オレフィン類は商業的に入手可能である。この不飽和脂環式オレフィンは、その反応の前に処理し又は精製するのが好ましい。この不飽和脂環式オレフィンの処理又は精製に用いる方法は当技術分野で公知のものであり、蒸留、アルミナでの処理等を含む。

【0012】ジヒドリドー又はモノヒドリドシランと不

飽和脂環式オレフィンの間の反応は、ヒドロシリル化触媒を用いて触媒される。本発明において有用なヒドロシリル化触媒の例としては、ロジウム化合物、白金属、白金化合物、白金錯体及びニッケル化合物がある。前記白金化合物及び白金錯体の例としては、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、カールシュテッド（Karlstedt's）触媒（Pt (VIMe₂SiOSiVIMe₂)）、ジクロロビス（トリフェニルfosfin）白金（II）、シス-ジクロロローピス（アセトニトリル）白金（II）、ジカルボニルジクロロ-白金（II）、塩化白金及び酸化白金がある。白金属もヒドロシリル化触媒として本発明に有用である。白金属は、木炭、アルミナ又はジルコニアのような担体に沈積できる。本発明に有用なロジウム化合物の例を挙げれば、塩化ロジウム及びRhCl₃ (n-Bu₂S)₃がある。

【0013】ジヒドリドー又はモノヒドリドシランの-Si-Hと不飽和脂環式オレフィンの-C=C-との間の反応に影響するどんなヒドロシリル化触媒も、本発明に有用である。好ましいヒドロシリル化触媒は塩化白金酸である。

【0014】不飽和脂環式オレフィンとジヒドリドー又はモノヒドリドシランの間の反応を触媒するに適したヒドロシリル化触媒の量は、広い範囲で変化しうる。不飽和脂環式オレフィン中の不飽和基100万モル当たり触媒1モル（白金、ロジウム又はニッケル1モルを与える）のオーダーの濃度が有用である。不飽和脂環式オレフィン中の不飽和基千モル当たり触媒1～10モルの濃度も用いられる。一般に、反応の経済性が用いられる触媒の特定の量を指令する。好ましい濃度は、不飽和脂環式オレフィン中の不飽和基1000モル～1,000,000モル当たりヒドロシリル化触媒1モルである。担持された白金の量は、例えば元素状白金基準で0.1～10wt%、好ましくは0.5～5wt%を含む。

【0015】本発明に有用な白金触媒の記述に関しては、更に米国特許No. 4, 578, 497, 3, 775, 452, 3, 220, 972及び2, 823, 218に見ることができる。

【0016】本発明において有用な非担持触媒は取扱いを容易にし、必要な少量を計り取るに便ならしめる為に溶媒に溶解するとよい。適当な溶媒は種々の炭化水素溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びミネラルスピリット並びに極性溶媒、例えばアルコール類、種々のグリコール類及びエステルを含む。好ましくはこの溶媒は触媒に対して不活性である。場合によっては、反応体の一方又は両方の溶媒も用いることが望ましい。用いられる溶媒の量は重要でなく、経済性及び反応速度を考慮しなければ制限無く変化しうる。反応条件下に望みの反応体を溶解するどんな溶媒も用いられる。

【0017】反応温度は非常に広い範囲にわたって変化しうる。最適温度は、存在する触媒の濃度、酸素濃度及

び反応体の性質に依存する。密閉系で運転するときは、反応を140～250℃で開始し、この範囲の合理的な限度内に反応を維持することにより最良の結果が得られる。反応は一般に発熱反応であり、反応温度は反応体の1つの添加速度を制御するか又は反応容器に冷却手段を適用することにより維持できる。大気条件下に運転するときは、反応系を還流条件下に実施するような反応温度を用いるのが好ましい。

【0018】反応は大気圧下、大気圧より低い圧力下又は大気圧より高い圧力下に実施できる。条件の選択は、大いに、反応体の性質及び入手できる装置に基づく理論の問題である。不揮発性反応体は、大気圧での被加熱に特に適合できる。条件次第では、比較的高い温度では、反応体の揮発性を減らす為に大気圧を越える圧力下で反応を運転するのが好ましい。

【0019】反応を終了に到らせる時間の量は、反応体、反応温度、触媒濃度及び酸素濃度に依存する。何時、反応が終了に到ったかは、ガス液クロマトグラフィーのような簡単な分析方法により、又は赤外分光測定により決定できる。何時、反応が終了に到ったかを決定するのに、反応体及び/又は生成物を検出できるどんな方法も本発明では有用である。反応体の消耗又は生成物及びあり得る副生物の形成を検出する為に反応の期間中、幾つかのサンプルを分析しなければならないであろう。

【0020】反応は、連続的反応器、半連続的反応器又はバッチ式反応器で運転できる。連続的反応器は、同時に反応体を導入し、生成物を取り出す手段を含む。連続的反応器はタンク、管状構造体、塔又はその他のものであります。半連続的反応器は、反応体の或るものは最初に装填し、残りを反応が進行するに連れて連続的に供給する手段を含む。生成物は隨意に同時に半連続的反応器から取り出す。バッチ反応器は、全ての反応体を最初に添加し、反応の予定されたコースに従ってそれらを加工し、その間反応体を供給することもなく取り出すこともない手段を含む。典型的には、バッチ反応器は攪拌機を持ち又は持たないタンクであろう。

【0021】本発明のジシクロアルキル置換シランは幾つかの反応ルートにより製造できる。1つの反応ルートは式HS₁R₂、R²（ここにRはハライド又はアルコキシ基-O-R¹（ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキルである。）から選ばれ；R²は炭素原子数少なくとも4のシクロアルケンから選ばれる。）で示される、ケイ素原子に付いた水素原子を1つ有するモノシクロアルキル置換ハロー又はアルコキシシラン（モノヒドリドシラン）を製造することを含む。

【0022】このモノヒドリドシランは当技術分野で公知のどんな方法ででも製造できる。このモノヒドリドシランを形成する好ましい方法は不飽和脂環式オレフィンを、ケイ素に付いた水素原子を2つ有するシラン（以下「シラン」という。）と反応させることである。この反

応を不活性雰囲気中で実施するのが好ましい。しかしながら、モノヒドリドシランの形成を促進する為に酸素を導入するのがよい。モノヒドリドシランを製造する反応において、シランと不飽和脂環式オレフィンの比に何らの制限はない。シラン1モル（S₁-H₂モルを提供する。）当たり、少なくとも1モルの不飽和脂環式オレフィン（1モルのC=Cを提供する。）を用いるのが好ましい。シラン1モル当たり、8～12モルの不飽和脂環式オレフィンを用いるのが更に好ましい。

【0023】このモノヒドリドシランを、ヒドロシリル化触媒を用いて酸素の存在下に不飽和脂環式オレフィンと反応させてジシクロアルキル置換シランを製造する。再び、この反応において、モノヒドリドシランと不飽和脂環式オレフィンの比に何らの制限はない。しかしながら、モノヒドリドシラン1モル当たり1モルを越える不飽和脂環式オレフィンを用いるのが好ましく、モノヒドリドシラン1モル当たり1.1～2.0モルの不飽和脂環式オレフィンを用いるのがより好ましい。

【0024】ジシクロアルキル置換シランを製造する他の方法は、酸素の存在下にヒドロシリル化触媒を用いて、式H₂-S₁R₂（ここにRはハライド又はアルコキシ-O-R¹（ここにR¹は炭素原子数1～5のアルキル基である）から選ばれる。）で示される、ケイ素原子に付いた2つの水素原子を有するハロー又はアルコキシシランと、不飽和脂環式オレフィンとを反応させることを含む。この反応において、ジヒドリドシランと不飽和脂環式オレフィンとの比に何ら制限はない。ジヒドリドシラン1モル（S₁-H₂モルを提供する。）当たり、少なくとも2モルの不飽和脂環式オレフィン（2モルのC=Cを提供する。）を用いるのが好ましい。ジヒドリドシラン1モル当たり、2.1～2.0モルの不飽和脂環式オレフィンを用いるのが更に好ましい。

【0025】ジシクロアルキル置換シランを製造するいずれの反応ルートも、有効量の酸素の存在が必要である。第1の反応ルートでは脂環式オレフィンをモノヒドリドシランに添加するとき、酸素の存在が必要になる。第2の反応ルートでは酸素の連続的存在が必要になる。酸素は反応速度を制御する手段を与え、脂環式基のモノヒドリド-又はジヒドリド-シランへの付加を高め、恐らく副生物の形成を制御し、ジシクロアルキル置換シランの収率を高める。酸素は、これを反応体の1つに吹き込むか、又は反応混合物に吹き込むことにより反応混合物中に添加される。反応体への酸素の添加を液面下で行うのが最も好ましい。それは、これが物質移動を高め、その溶液濃度の平衡への到達をより速くするからである。換言すれば、重要なのは白金に対する酸素の溶液濃度である。酸素を反応器の蒸気空間に吹き込むことにより、又は反応器システムを酸素でバージすることにより、液体表面に酸素を接触させるのは、さ程効果的でない。

【0026】加えなければならない酸素の有効量は運転条件、反応体及び存在する触媒の量に依存し、当業者にとって容易に決定できる。酸素は不活性ガスと組み合わせて、酸素量好ましくは数ppm乃至9.9+wt%、より好ましくは0.1~4.0wt%反応系に導入するのが好ましい。酸素を組み合わせる不活性ガスは窒素又はアルゴンのようないずれかの不活性ガスから選びうる。

【0027】反応中に加えられる酸素の量は反応速度及び副生物の生成に影響する。もし、加えられる酸素が少な過ぎると、ジシクロアルキル置換シランを形成する付加はゆっくりと進か、又は全く進まない。例えば、モノヒドリドシランと不飽和環式オレフィンの間の反応は起こらないか又はゆっくりと進むであろうし、不飽和環式オレフィンとジヒドリドシランの間の反応は進んでもモノヒドリドシランを形成してジシクロアルキル置換シランは殆どあるいは全く形成しないであろう。存在する酸素が多過ぎると望ましくない副生物、例えば酸化生成物を形成することになる。更に、酸素量が多過ぎると安全でない運転条件をもたらすであろう。なぜなら、多すぎる酸素の存在下のジヒドリドシランを生じて爆発条件になるからである。当業者は、望ましい運転条件及び生成物分布を与えるに必要な最適な酸素量を決定することができよう。一般に、当業者は反応速度及び副生物形成を監視することにより、そのような決定をすることができる。

【0028】

【実施例】当業者がここに記載した本発明をより良く理解し評価できるように以下に例を示す。

【0029】I. 封管実験

A. 封管の調製

適当な内径4mm及び長さ28cm(11インチ)のパイレックス(商標)ガラスチューブを一端にてシールし、空気中140℃のオーブン中で一夜(少なくとも16時間)乾燥した。次いでこのチューブをオーブンから取り出し、ゴムの隔膜で蓋をし、室温に冷却した。

【0030】3つの方法を用いて封管中のサンプルを調製した。方法1では、予め窒素バージした封管の蓋を開け、反応混合物を入れ、次いでチューブを再度蓋した後炎シールすることにより実験室雰囲気下に反応混合物を加えた。方法2では、予め窒素バージした封管に空素不活性雰囲気下(グローブバッグ)で反応混合物を添加した。方法3では実験室雰囲気下で非窒素バージチューブへ反応混合物を添加した。

【0031】針を持った1.0mLの注射器を用いて各封管に約0.8mLの反応混合物を加えた(注記していなければ(unless noted))。反応混合物を加えた後、ドライアイス/イソプロパノール混合物を含むデュワー冷却器中に、この封管を入れ、標準的な方法を用いて炎シールした。

【0032】B. 反応体の調製

ジクロロシランの添加の前にドライアイス/イソプロパノール混合物中でシクロヘキサンを冷却した。窒素バージしたグローブバッグ内の14.8mL(1/2オンス)バイアル中で全ての反応成分を混合した。グローブバッグ内に伸びる開閉チューブを備えた変形デュワー冷却器(ドライアイス/イソプロパノール混合物で満たされている)中でジクロロシランを凝縮した。これによって不活性雰囲気内で冷却されたシクロヘキサンに凝縮されたジクロロシランを添加することが出来た。

【0033】C. 分析

熱伝導率検出器及び3393Aシリーズの積分器を備えたヒューレットパッカード(商標)5890Aシリーズのガスクロマトグラフを用いて、反応プロセスを監視した。カラム(長さ25メートル、内径0.02mm)はヒューレットパッカード(商標)ウルトラ1(架橋メチルシリコーンガム)毛管カラムであり、これをヘリウムヘッド圧358.5kPa(52psi)で運転した。カラムの温度は、初期保持時間を35℃で2分とし、35℃から270℃へ15℃/分でプログラムした。最終保持時間を270℃で5分取った。注入口及び検出器の温度は、それぞれ300℃及び325℃であった。スプリット比(split ratio)は約28:1であった。サンプル注入体積は約0.8μLであった。

【0034】火炎検出器及び5971Aシリーズの質量選択検出器(mass selective detector)を備えたヒューレットパッカード(商標)5890Aシリーズのガスクロマトグラフを用いて構造確認を行った。カラム(長さ30メートル、内径0.25mm)はJ&W Scientific(架橋メチルシリコーンガム)カタログNo.122-1032)毛細管カラムであり、これはヘリウムヘッド圧124.2kPa(18psi)であった。サンプル注入体積は約0.1であった。

【0035】D. 試薬

試薬は特に断らない限り、更に精製することなく用いた。幾つかのシクロヘキサンを処理する為に用いたアルミナは、使用前にDRIERITE(商標)上で150℃で71時間状態調節した。塩化白金酸溶液は、イソプロパノール中の10wt%塩化白金酸を表す。Pt/C及びPt/A₁₂O₃は使用前にDRIERITE(商標)上で150℃で2時間状態調節した。

【0036】(例1)以下の実験はシクロヘキサン及びジクロロシランの間の反応に対する温度の効果を示す。この結果を表1に示す。結果はGC面積%に基づく計算%収率で与えられる。

【0037】実験1:ジクロロシラン(1.34g, 0.013モル)を8.5g(0.12モル)の冷却したシクロヘキサンに加えた。この混合物に、10.6μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。この反応混合物(0.4mL)を方法1を用いて封管に加え、140℃で4、8及び24時間加熱した。

【0038】実験2：ジクロロシラン（2.40 g, 0.024モル）を8.55 g（0.13モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物に、12.4 μ Lの塩化白金酸触媒溶液を加えた。この反応混合物を方法1を用いて封管に加え、170°C、200°C及び25°Cで、それぞれ4、8及び24時間加熱した。

【0039】実験3：ジクロロシラン（2.10 g, *

〔表1〕

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生成物*		
			A	B	C
1	140	4	NA	NA	NA
		8	79.9	0	1.2
		24	81.7	0.7	4.0
2	170	4	16.9	43.4	4.7
		8	5.0	53.4	4.5
		24	0.3	67.5	5.7
2	200	4	13.8	49.6	9.4
		8	6.0	45.3	9.9
		24	0.7	57.8	8.8
2	225	4	22.1	28.2	15.2
		8	16.9	32.3	16.8
		24	6.4	40.2	18.4
3	250	4	20.0	20.7	15.2
		8	16.0	30.3	21.0
		24	14.6	31.2	17.4

* A=シクロペンチルジクロロシラン, $C_5H_8HSiCl_2$

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, $(C_5H_8)_2SiCl$

C=シクロペンチルトリクロロシラン, $C_5H_8SiCl_3$

【0041】（例2）以下の実験はシクロペンテン及びジクロロシランの間の反応に対する触媒の種類の効果を示す。この例の結果を表2に示す。

【0042】実験4：ジクロロシラン（2.01 g, 0.020モル）を8.50 g（0.12モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物に、トルエン中の3wt%RhCl₃ (n-Bu₂S)からなる触媒18.5 μ Lを加えた。この反応混合物を方法1を用いて封管に加え、140°C及び250°Cに、それぞれ4、8及び24時間加熱した。

【0043】実験5：ジクロロシラン（1.77 g, 0.018モル）を8.50 g（0.12モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物を方法1を用

* 0.021モル）を8.50 g（0.12モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。塩化白金酸触媒溶液（10.6 μ L）を加えた。この反応混合物を方法1を用いて封管に加え、250°Cで4、8及び24時間加熱した。

〔0040〕

いて封管に加えた。RhCl₃触媒（0.06 g）を各封管に加えた。この反応混合物を、140°C及び250°Cに、それぞれ4、8及び24時間加熱した。

【0044】実験6：ジクロロシラン（2.96 g, 0.029モル）を8.52 g（0.13モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物を方法1を用いて封管に加えた。Pt/C触媒（0.11 g）を複数の封管の半分に加え、Pt/AI₂O₃触媒（0.18 g）を残りの封管に加えた。この反応混合物を、170°Cに、4、8及び24時間加熱した。

【0045】実験7：ジクロロシラン（3.45 g, 0.034モル）を8.50 g（0.13モル）の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物に、ジメチルビニル末端ジメチルシロキサンの溶液中の0.625wt%のジビニルテトラメチルジシロキサン白金錯体からなる触媒9.0 μ Lを加えた。方法1を用いて封管を調製し、170°Cに、4、8及び24時間加熱した。

〔0046〕

〔表2〕

実験 No.	触媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生成物*		
				A	B	C
2	H ₂ PtCl ₆	170	4	16.9	43.4	4.7
			8	5.0	53.4	4.5
			24	0.3	67.5	5.7

				11		12	
4	RhCl ₃	140	4	29.0	0.3	0.4	
	(n-Bu ₂ S) ₃		8	40.3	0.3	0.6	
			24	20.7	0.4	0.6	
4	RhCl ₃	250	4	25.6	5.9	12.6	
	(n-Bu ₂ S) ₃		8	22.2	8.9	17.2	
			24	9.8	16.1	21.9	
5	RhCl ₃	140	4	0.6	0.7	16.8	
			8	0	0.6	14.4	
			24	0.2	0.6	12.3	
5	RhCl ₃	250	4	0	0.4	12.3	
			8	0	0.5	14.5	
			24	NA	NA	NA	
6	Pt/C	170	4	NA	NA	NA	
			8	16.2	4.7	5.4	
			24	8.5	6.1	3.6	
6	Pt/Al ₂ O ₃	170	4	35.6	5.4	16.6	
			8	29.1	5.5	15.2	
			24	27.2	8.0	20.3	
7	Pt錯体	170	4	81.3	1.5	1.4	
			8	76.4	2.1	1.3	
			24	65.8	11.6	3.5	

* A=シクロペンチルジクロロシラン, C₅H₈HSiCl₂

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, (C₅H₈)₂SiCl₂

C=シクロペンチルトリクロロシラン, C₅H₈SiCl₃

【0047】(例3)以下の実験はシクロペンテン及びジクロロシランの間の反応に対する封管の調製方法の効*

*果を示す。この例の結果を表3に示す。

【0048】実験8:ジクロロシラン(2.64g, 0.026モル)を8.56g(0.13モル)の冷却したシクロペンテンに加えた。この混合物に、12.8μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。方法2及び方法3により封管を調製し、170℃に、4、8及び24時間加熱した。

【0049】

〔表3〕

No.	実験	封管	反応温度	反応時間	生成物*					
					調製方法	(℃)	(hrs)	A	B	C
2	1	170		4	16.9	43.4	4.7			
				8	5.0	53.4	4.5			
				24	0.3	67.5	5.7			
8	2	170		4	72.8	0.9	0.6			
				8	70.4	1.2	0.7			
				24	17.1	38.9	4.4			
8	3	170		4	54.9	1.1	0.6			
				8	53.3	1.3	0.7			
				24	NA	NA	NA			

* A=シクロペンチルジクロロシラン, C₅H₈HSiCl₂

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, (C₅H₈)₂SiCl₂

C=シクロペンチルトリクロロシラン, C₅H₈SiCl₃

【0050】(例4)以下の実験はシクロペンテン及び

ジクロロシランの間の反応に対するシクロペンテンの源

の効果を示す。この例の結果を表4に示す。

【0051】実験9:ジクロロシラン(3.24g, 0.032モル)を8.50g(0.12モル)の冷却したシクロペンテン(1)に加えた。同様に、3.15g(0.031モル)のジクロロシランを8.50gの冷却したシクロペンテン(2)に加えた。更に、3.12g(0.031モル)のジクロロシランを8.50gの冷却したシクロペンテン(3)に加えた。

【0052】各混合物に、13.0μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。方法1により封管を調製し、170

—50—

13

℃に、4、8及び24時間加熱した。

【0053】(例5)以下の実験はシクロペンテン及びジクロロシランの間の反応の間シクロペンテンをアルミ*

[表4]

実験 No.	シクロ ペンテン	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生 成 物*		
				A	B	C
9	1	170	4	70.9	1.5	15.3
			8	66.4	3.6	16.3
			24	24.9	51.5	11.4
9	2	170	4	61.0	1.4	21.9
			8	78.8	1.0	1.7
			24	83.6	1.0	1.8
9	3	170	4	68.6	0.9	7.0
			8	66.8	1.4	13.8
			24	11.1	1.6	11.5

* A=シクロペンチルジクロロシラン, $C_5H_9HSiCl_2$ B=ジシクロペンチルジクロロシラン, $(C_5H_9)_2SiCl_2$ C=シクロペンチルトリクロロシラン, $C_5H_9SiCl_3$ 【0055】以下の実験においては、 Al_2O_3 を150℃のオーブン中で数日間加熱することによりシクロペンテンを処理した。数日間後、サンプルをオーブンから閉じたコンテナーに取り出し、 N_2 グローブバッグに入れた。20.3cm(8インチ)の乾燥チューブに約22gの前記 Al_2O_3 を詰めた。次いで、シクロペンテンを前記チューブに注入して通し、サンプル瓶に集めた。

【0056】実験10:ジクロロシラン(4.02g, 0.040モル)を8.51g(0.12モル)の冷却したアルミナ処理シクロペンテン(2)に加えた。同様

*ナで処理する効果を示す。この例の結果を表5に示す。

【0054】

14

※に、3.72g(0.037モル)のジクロロシランを

8.50g(0.12モル)の冷却した無処理シクロペンテン(2)に加えた。各混合物に、13.0μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。方法1により封管を調製し、170℃に、4、8及び24時間加熱した。

【0057】実験11:ジクロロシラン(3.22g, 0.032モル)を8.50g(0.12モル)の冷却したアルミナ処理シクロペンテン(1)に加えた。この混合物に、13.0μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。同様に、0.71g(0.0070モル)のジクロロシランを8.50g(0.13モル)の冷却した無処理シクロペンテン(1)に加えた。塩化白金酸触媒溶液(4.2μL)を加えた。方法1により封管を調製し、170℃に、4、8及び24時間加熱した。

【0058】

[表5]

実験 No.	シクロ ペンテン	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生 成 物*		
				A	B	C
10	処理	170	4	91.0	1.1	0.5
			8	82.2	8.7	2.1
			24	38.2	49.6	5.4
10	無処理	170	4	77.5	0.6	0.8
			8	81.0	0.8	0.9
			24	80.3	1.5	1.6
11	処理	170	4	85.0	1.3	0.7
			8	88.2	1.4	0.8
			24	46.7	39.7	5.6
11	無処理	170	4	10.7	1.1	0.4
			8	17.3	1.7	6.7
			24	5.0	3.9	12.8

* A=シクロペンチルジクロロシラン, $C_5H_9HSiCl_2$ B=ジシクロペンチルジクロロシラン, $(C_5H_9)_2SiCl_2$ C=シクロペンチルトリクロロシラン, $C_5H_9SiCl_3$

【0059】(例6)以下の実験はシクロペンテン及びジクロロシランの間の触媒濃度及び反応時間の効果を示す

す。この例の結果を表6に示す。

【0060】実験12：全ての反応体を混合前にドライアイス/イソプロパノール中で冷却した。シクロペンチルジクロロシラン（4.0 g, 純度98%のもの0.024モル）を、14.8 mL（1/2オンス）のバイアル中の8.95 g（0.131モル）のシクロペンテン*に加えた。

〔表6〕

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生成物*		
			A	B	C
9	170	4	51.3	3.6	0.2
		8	21.0	29.1	2.0
		24	6.0	42.5	2.3
9	170	4	39.3	14.4	0.1
		8	14.7	38.1	2.1
		24	5.7	44.7	2.4
9	170	4	9.8	33.9	1.7
		8	4.7	21.7	1.2
		24	6.8	34.8	1.9

* A=シクロペンチルジクロロシラン, C₆H₈HSiCl₂

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, (C₆H₈)₂SiCl₂

C=シクロペンチルトリクロロシラン, C₆H₈SiCl₃

【0062】II. 1リットルバー反応器実験

A. 反応体の調製

シクロペンタンを、ジクロロシランの添加前にドライアイス/イソプロパノール又はドライアイス/アセトン混合物中で冷却した。全ての反応体を、窒素でバージしたグローブバッグ内の容器中で混合した。グローブバッグ内に伸びる開閉チューブを備えた変形デュワー冷却器（ドライアイス/イソプロパノール混合物で満たされている）中でジクロロシランを凝縮した。これによって不活性雰囲気内で冷却されたシクロペンタンに凝縮されたジクロロシランを添加することが出来た。両反応体及び触媒をグローブバッグ中の1リットルバー反応器に加えた。

【0063】B. 分析

I. 封管実験に記載されているようにして分析を行った。

【0064】C. 試薬

特に断らない限り、試薬はI. 封管実験に記載されたのと同じであり、同じ方法で処理した。

【0065】（例7）シクロペンタンとジクロロシランの間の反応。この例の結果を表7に示す。

【0066】実験13：ジクロロシラン（34.67 g, 0.34モル）を135.08 g（1.98モル）の冷却したシクロペンタンに加えた。この反応混合物を1リットルバー反応器に入れた。次いで、塩化白金酸触媒溶液（180 μL）をバー反応器中の反応混合物に加えた。反応は、連続的に攪拌しながら、170°Cで8時間行った。

*に加えた。この混合物に、12.3 μLの塩化白金酸溶液を加えた。この触媒を加えた反応混合物を9つの封管に加えた。最後の3つのチューブに追加の12.3 μLの塩化白金酸溶液を加えた。これらチューブを炎シールし、170°Cに、4、8及び24時間加熱した。

【0061】

えた。反応は、連続的に攪拌しながら、170°Cで8時間行った。

【0067】実験14：ジクロロシラン（35.48 g, 0.35モル）を135.11 g（1.98モル）の冷却したシクロペンタンに加えた。この反応混合物を1リットルバー反応器に入れた。次いで、塩化白金酸触媒溶液（180 μL）をバー反応器中の反応混合物に加えた。反応は、連続的に攪拌しながら、200°Cで8時間行った。

【0068】実験15：ジクロロシラン（37.22 g, 0.37モル）を135.03 g（1.98モル）の冷却したシクロペンタンに加えた。この反応混合物を1リットルバー反応器に入れた。次いで、塩化白金酸触媒溶液（180 μL）をバー反応器中の反応混合物に加えた。反応は、連続的に攪拌しながら、170°Cで8時間行った。

【0069】実験16：ジクロロシラン（33.85 g, 0.34モル）を128.92 g（1.89モル）の冷却したシクロペンタンに加えた。この反応混合物を1リットルバー反応器に入れた。次いで、塩化白金酸触媒溶液（180 μL）をバー反応器中の反応混合物に加えた。反応は、連続的に攪拌しながら、170°Cで8時間行った。

【0070】実験17：この実験の前に、1リットルのバー反応器をHFでエッティングし、水及び種々の溶媒でリーンスし、次いで乾燥した。ジクロロシラン（35.73 g, 0.35モル）を135.98 g（1.20モル）の冷却したシクロペンタンに加えた。この反応混合物を1リットルバー反応器に入れた。次いで、塩化白金酸触媒溶液（180 μL）をバー反応器中の反応混合物に加えた。反応は、連続的に攪拌しながら、170°Cで6時間行った。

【0071】

〔表7〕

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生成物*		
			A	B	C
13	170	8	51.3	5.8	4.2
14	200	8	30.3	4.9	6.3
15	170	8	17.7	19.2	9.5
16	170	8	27.0	7.1	5.6
17	170	6	38.6	1.1	1.5

* A=シクロペンチルジクロロシラン, C₅H₈HS 10 * イス/イソプロパノール (アセトン) 混合物で冷却しなかった。)

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, (C₅H₈)₂

SiC₁₂

C=シクロペンチルトリクロロシラン, C₅H₈SiC₁₃

【0072】シクロペンテンとジクロロシランの間の反応。この例の結果を表8に示す。

【0073】実験18: 全ての反応体を、実験室雰囲気下で (グローブバッグなし) 1リットルバー反応器に加えた。シクロペンテンを、使用前に冷蔵した (ドライアイス)

10 * イス/イソプロパノール (アセトン) 混合物で冷却しなかった。) 【0074】シクロペンチルジクロロシラン (純度 86.8% のもの 72.19 g) を、473.2 mL (16 オンス) のクロロシラン瓶中の、135.06 g (1.98 モル) の冷蔵したシクロペンテンに加えた。この反応混合物を 1 リットルバー反応器中に装填した。次いで、塩化白金酸触媒溶液 (185 μL) を前記バー反応器中の反応混合物に加えた。この反応を、連続的に攪拌しながら、170°Cで 8 時間行った。

【0075】

〔表8〕

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	生成物*		
			A	B	C
18	170	8	15.8	8.2	30.6

* A=シクロペンチルジクロロシラン, C₅H₈HS 1 C₁₂

B=ジシクロペンチルジクロロシラン, (C₅H₈)₂SiC₁₂

C=シクロペンチルトリクロロシラン, C₅H₈SiC₁₃

【0076】III. ガラス器具

A. 反応装置

温度計及び熱時計を備えた 100 mL の三ツ口丸底フラスコ中で次の実験を行った。この還流フラスコ上に、パブラー、DRIERITE (商標) (CaSO₄) を充填した長さ 25.4 cm (10 インチ) のチューブを通るガスの液面下添加のための長さ 23 cm の使い捨てビペットを取り付けた温度計アダプター、加熱外皮及び磁気攪拌棒に繋がれたドライアイスコンデンサーを置いた。各実験を通して連続的攪拌を用いた。

【0077】B. 分析

分析は、I. 封管実験に述べたようにして行った。

【0078】C. 試薬

特に断らない限り、試薬は I. 封管実験に記載されたのと同じであり、同じ方法で処理した。シクロペンチルジクロロシランは実験 13 ~ 17 にて製造した。2.07% 酸素 (残り空素) を AGA Specialty Gas, Maumee, Ohio から購入した。空気は実験室空気であり、自明のことであるが、78.08% の空素、20.95% の酸素、0.03% の二酸化炭素及び 0.93% のアルゴンを含む。この空素は実験室の空素である。

【0079】(例9) シクロペンテンとジクロロシラン 50

6.5% の収率であった。

の間の反応。以下の実験は、種々の雰囲気下にシクロペンテンとシクロペンチルジクロロシランとを反応させてジシクロペンチルジクロロシランを製造する例である。

【0080】実験 19: シクロペンチルジクロロシラン (純度 92.3% のもの 25.36 g) を 100 mL 丸底フラスコ中で 10.22 g のシクロペンテンに加えた。この混合物に、77.5 μL の塩化白金酸触媒溶液を加えた。8 cm³ / 分で 2 時間 35 分、この反応混合物を通して空素をバージした。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン 59.3%、ジシクロペンチルジクロロシラン 1.4% 及びシクロペンチルトリクロロシラン 5.3% の収率であった。空素バージを止め、混合物を 8 cm³ / 分で 3 時間 10 分の 2.07 酸素バージに付した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン 59.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン 1.6% 及びシクロペンチルトリクロロシラン 6.0% の収率であった。2.07 酸素バージを止め、混合物を 8 cm³ / 分で 2 時間 45 分の空気バージに付した。温度を 70°C から 85°C に変えた。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン 64.4%、ジシクロペンチルジクロロシラン 1.7% 及びシクロペンチルトリクロロシラン 6.5% の収率であった。

19

【0081】この期間の終点で、23.7gのトリデカンを反応混合物に加えた。この混合物を8cm³／分で3時間の窒素バージに付した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン60.0%、ジシクロペンチルジクロロシラン3.9%及びシクロペンチルトリクロロシラン13.1%の収率であった。窒素バージを止め、混合物を8cm³／分で3時間20分の2.07酸素バージに付した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン49.6%、ジシクロペンチルジクロロシラン8.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン17.3%の収率であった。

2.07酸素バージを止め、混合物を8cm³／分で70分の空気バージに付した。温度を130℃から138℃に変えた。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン38.0%、ジシクロペンチルジクロロシラン13.0%及びシクロペンチルトリクロロシラン18.5%の収率であった。追加の3.8gのシクロペンテンを加え、温度範囲100℃～110℃で反応を追加の1時間34分継続した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン22.8%、ジシクロペンチルジクロロシラン11.1%及びシクロペンチルトリクロロシラン15.9%の収率であった。追加の25.9gのトリデカンを反応混合物に加えた。8cm³／分の空気バージを用い、8時間20分にわたって温度を133℃から154℃に放置した。この時点でサンプルを分析すると、ジシクロペンチルジクロロシラン16.1%及びシクロペンチルトリクロロシラン41.3%の収率であった。

【0082】実験20：シクロペンテン(10.24g)、16.95gのシクロペンチルジクロロシラン(純度92.3%)及び15.85gのトリデカンを100mL丸底フラスコに加えた。この混合物に51μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。追加の44.11gのトリデカンを加えた。8cm³／分で3時間、反応混合物を通して空気を通した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン43.4%、ジシクロペンチルジクロロシラン3.4%及びシクロペンチルトリクロロシラン15.8%の収率であった。次いで、8cm³／分で追加の4時間、反応混合物に空気を通した。この温度を135℃から140℃に変わるに任せた。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン2.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン8.4%及びシクロペンチルトリクロロシラン46.5%の収率であった。空気に代えて2.07%の酸素を8cm³／分で3時間、反応混合物中にバージした。この温度を135℃から138℃に維持した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン10.2%、ジシクロペンチルジクロロシラン5.8%及びシクロペンチルトリクロロシラン35.3%の収率であった。この期間の後2.07%の酸素バージを1

50

20

6cm³／分に増し3時間行った。温度を135℃～137℃に維持した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン6.5%、ジシクロペンチルジクロロシラン7.0%及びシクロペンチルトリクロロシラン41.2%の収率であった。次いで、2.07%の酸素バージを約24cm³／分に増し1時間45分行った。温度を135℃～137℃に維持した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン3.2%、ジシクロペンチルジクロロシラン6.5%及びシクロペンチルトリクロロシラン45.6%の収率であった。

【0083】追加の1.71gのシクロペンチルジクロロシランを反応混合物に加え、2.07%酸素バージを16cm³／分で3時間に設定した。温度を155℃～160℃に維持した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン8.5%、ジシクロペンチルジクロロシラン6.8%及びシクロペンチルトリクロロシラン45.3%の収率であった。

【0084】実験21：シクロペンテン(4.10g)、10.17gのシクロペンチルジクロロシラン(純度81.5%)及び25.14gのトリデカンを100mL丸底フラスコに加えた。この混合物に31.1μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。追加の31.71gのトリデカンを加えた。2.07%の酸素を16cm³／分で3時間、反応混合物を通してバージした。温度を143℃と152℃の間で変化させた。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン55.0%、ジシクロペンチルジクロロシラン1.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン1.8%の収率であった。2.07%の酸素バージを、150℃～162℃の範囲の温度にて、約48cm³／分で2.5時間に増した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン5.4%、ジシクロペンチルジクロロシラン3.0%及びシクロペンチルトリクロロシラン3.2%の収率であった。2.07%の酸素バージを、162℃～173℃の範囲の温度にて、16cm³／分で2時間に減らした。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン51.1%、ジシクロペンチルジクロロシラン6.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン4.3%の収率であった。2.07%の酸素バージを、168℃～170℃の範囲の温度にて、約48cm³／分で1時間に増した。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン53.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン5.5%及びシクロペンチルトリクロロシラン6.9%の収率であった。次いで、2.07%の酸素バージを、170℃～173℃の範囲の温度にて、16cm³／分で1.5時間に減らした。この時点でサンプルを分析すると、シクロペンチルジクロロシラン48.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン7.4%及びシクロペンチルトリクロロシラン

21

9.3%の収率であった。16cm³/分での2.07%の酸素バージを、168℃～175℃の範囲の温度にて、追加の5時間継続した。この時点でサンプルを分析すると、シクロベンチルジクロロシラン19.5%、ジシクロベンチルジクロロシラン13.6%及びシクロベンチルトリクロロシラン22.4%の収率であった。次いで、反応混合物を、172℃～174℃の範囲の温度にて、16cm³/分で1時間35分空気バージに付した。この時点でサンプルを分析すると、シクロベンチルジクロロシラン0.3%、ジシクロベンチルジクロロシラン22.2%及びシクロベンチルトリクロロシラン19.0%の収率であった。

【0085】実験22：シクロベンテン(2.08g)、5.10gのシクロベンチルジクロロシラン(純度81.5%)及び28.49gのトリデカンを100mL丸底フラスコに加えた。この混合物に15.6μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。空素を16cm³/分で10時間、反応混合物に通してバージした。温度を150℃と173℃の間で変化させた。この時点でサンプルを分析すると、シクロベンチルジクロロシラン52.9%、ジシクロベンチルジクロロシラン0.5%及びシクロベンチルトリクロロシラン1.8%の収率であった。次いで、反応混合物を、175℃～180℃の範囲の温度にて、16cm³/分で3時間10分空気バージに付した。この時点でサンプルを分析すると、シクロベンチルジクロロシラン0.6%、ジシクロベンチルジクロロシラン22.6%及びシクロベンチルトリクロロシラン12.6%の収率であった。

【0086】実験23：シクロベンテン(2.11g)、5.18gのシクロベンチルジクロロシラン(純度81.5%)及び28.62gのトリデカンを100mL丸底フラスコに加えた。この混合物に15.9μLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。空気(実験室空気)を16cm³/分で6時間45分、反応混合物に通してバージした。温度を152℃と178℃の間で変化させた。この時点でサンプルを分析すると、シクロベンチルジクロロシラン0.3%、ジシクロベンチルジクロロシラン22.5%及びシクロベンチルトリクロロシラン21.5%の収率であった。

【0087】IV. 2-ガロン反応器実験

A. 反応体の調製

ジクロロシランの添加の前にドライアイス/イソプロパノール混合物中でシクロベンテンを冷却した。空素バージしたグローブバッグ内の3.8L(1ガロン)瓶中で全ての反応体を混合した。グローブバッグ内に伸びる開閉チューブを備えた変形冷却器(ドライアイス/イソプロパノール混合物で満たされている)中でジクロロシランを凝縮した。これによって不活性雰囲気内で冷却されたシクロベンテンに、凝縮されたジクロロシランを添加することが出来た。この反応混合物を、実験室の雰囲気

10

20

30

40

50

22

に曝すことなく3.8L(1ガロン)供給タンクに移した。塩化白金酸触媒溶液を触媒供給室(実験24～26)の中に入れた。実験27及び28では触媒を反応混合物中に直接添加した。反応混合物を含む3.8L(1ガロン)供給タンクに圧力をかけることにより、反応混合物及び触媒をヘリウムで不活性化した7.6L(2ガロン)反応器に供給した。

【0088】B. 分析

熱伝導率検出器を備えたヒューレットパッカード(商標)5890Aシリーズのガスクロマトグラフを用いて、反応の経過を監視した。PCベースのヒューレットパッカード(商標)ChemStationソフトウェアを用いて、データを集め、集積し(integrate)そして報告した。カラムは30m×内径0.25mm×1.0mmフィルムOV-1(架橋され、表面結合したジメチルポリシロキサン)毛管カラムであり、これをヘリウムヘッド圧68.9kPa(10psi)で操作した。カラム温度は、初期保持時間35℃で5分とし、35℃から225℃迄10℃/分にプログラムした。最終保持時間5分は225℃とした。注入口及び検出器の温度は、それぞれ250℃及び275℃であった。関連ある機器流量は次の通りであった：スプリットベント(split vent)流=25.5mL/分、隔膜バージ(septum purge)流=0.8mL/分、カラムメークアップ(column make-up)流=2.7mL/分、検出器参照ガス(detector reference gas)流=6.5mL/分、カラム流=2.3mL/分。サンプル注入体積は約0.6μLであった。

【0089】面積%で報告された結果は、標準的手段で得られたGLC応答ファクターを用いてwt%に換算した。

【0090】実験24：ステップ1-シクロベンテン及びジクロロシランのヒドロシリル化によるシクロベンチルジクロロシランの製造。

【0091】四塩化炭素(9.82g)を、3.8L(1ガロン)瓶中の19.65g(28.85モル)の冷却されたシクロベンテンに加えた。四塩化炭素は水捕捉剤として用いた。この混合物に442.40g(4.83モル)のジクロロシランを加えた。この反応混合物を3.8L(1ガロン)の供給タンクに移した。塩化白金酸触媒溶液(2.0mL)を触媒供給室に移した。全反応体及び触媒を不活性化した、ヘリウムでバージした7.6L(2ガロン)反応器に供給した。ヒドロシリル化を、連続的に攪拌しつつ、140.0℃～142.8℃の温度で8時間の期間、ヘリウム雰囲気下に行った。反応圧は、1.10～1.26MPaゲージ圧(160～182psi)の範囲であった。この時点でサンプルを分析したところ、シクロベンチルジクロロシラン47.7%、シクロベンチルクロロシラン14.0%、ジシクロベンチルクロロシラン0.1%及びシクロベンチルトリクロロシラン0.3%の収率であった。

【0092】低沸点揮発分、特に未反応ジクロロシランを、共通の実験室ガラス器具中で、大気圧下に47.1°C~51.5°C(ボット)及び26.1°C~42.9°C(オーバーヘッド)の範囲の温度で2.5時間の期間反応混合物からストリップした。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン73.3%、ジシクロペンチルジクロロシラン0.1%、シクロペンチルクロロシラン17.4%、ジシクロペンチルクロロシラン0.1%及びシクロペンチルトリクロロシラン0.5%の収率であった。

【0093】実験24:ステップ2-シクロペンテンとシクロペンチルジクロロシランのヒドロシリル化によるジシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0094】7.6L(2ガロン)反応器中にて、ステップ1で製造された反応混合物(ジクロロシランをストリップしたもの)を連続攪拌しながら167.3°C~173.9°Cの範囲の温度にて、2%酸素(残り窒素)でバージした。この期間に反応圧力は1.7MPaゲージ圧から1.9MPaゲージ圧に(246psigから276psigに)変化した。前記2%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の386.1kPaゲージ圧(56psig)(平均)を占めた。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン28.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン4.4%、ジシクロペンチルクロロシラン9.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン21.4%の収率であった。2%酸素バージを止め、連続攪拌しながら170.0°C~173.5°Cの範囲の温度にて、反応を2時間継続した。反応圧力は1.64MPaゲージ圧から1.7MPaゲージ圧に(238psigから248psigに)変化した。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン24.8%、ジシクロペンチルジクロロシラン3.7%、ジシクロペンチルクロロシラン11.6%及びシクロペンチルトリクロロシラン27.4%の収率であった。

【0095】次の日、2%酸素バージを止め、温度を169.3°C~178.8°Cの温度で4時間、連続攪拌しながら反応を続けた。反応圧力は1.41MPaゲージ圧から1.81MPaゲージ圧に(246psigから276psigに)変化した。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン16.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン5.1%、ジシクロペンチルクロロシラン16.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン28.5%の収率であった。反応混合物を171.4°C~172°Cの範囲の温度で1時間15分、2%酸素バージに付した。反応圧力は1.43MPaゲージ圧から1.48MPaゲージ圧に(208psigから214psigに)変化した。前記2%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の55.2kPaゲージ圧(8psig)(平均)を占めた。この時点でサンプル

を分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン5.2%、ジシクロペンチルジクロロシラン5.5%、ジシクロペンチルクロロシラン28.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン22.8%の収率であった。

【0096】実験25:ステップ1-シクロペンタン及びジクロロシランのヒドロシリル化によるシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0097】ジクロロシラン(657.4g-6.51モル)を、3.8L(1ガロン)瓶中の冷却したシクロペンテン(2)2502g(36.73モル)に加えた。この反応混合物を3.8L(1ガロン)供給タンクに移した。塩化白金酸触媒溶液(3.3mL)を触媒供給室に加えた。全反応体及び触媒を不活性化した、ヘリウムでバージした7.6L(2ガロン)反応器に供給した。ヒドロシリル化を、連続的に攪拌しつつ、139.0°C~142.4°Cの温度で8時間の期間、ヘリウム雰囲気下に行った。反応圧は、1.0~1.4MPaゲージ圧(144~206psig)の範囲であった。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン82.8%、シクロペンチルクロロシラン11.5%及びジシクロペンチルクロロシラン1.5%の収率であった。

【0098】低沸点揮発分、特に未反応ジクロロシランを、共通の実験室ガラス器具中で、大気圧下に45.4°C~48.2°C(ボット)及び38.0°C~41.7°C(オーバーヘッド)の範囲の温度で1.5時間の期間反応混合物からストリップした。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン88.5%、シクロペンチルクロロシラン9.8%及びジシクロペンチルクロロシラン1.7%の収率であった。

【0099】実験25:ステップ2-シクロペンテンとシクロペンチルジクロロシランのヒドロシリル化によるジシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0100】7.6L(2ガロン)反応器中にて、ステップ1で製造された反応混合物(ジクロロシランをストリップしたもの)に1467gのシクロペンテンを加えた。この混合物をヘリウム雰囲気下、170.7°C~177.0°Cの範囲の温度にて、2時間攪拌した。反応圧力は1.5MPaゲージ圧から1.7MPaゲージ圧に(222psigから246psigに)変化した。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン91.0%、シクロペンチルクロロシラン6.7%及びジシクロペンチルクロロシラン2.3%の収率であった。

【0101】反応混合物を169.8°C~173.8°Cの範囲の温度で3時間2%酸素バージに付した。この期間圧力は2.1~2.2MPaゲージ圧(300~314psig)に維持した。前記2%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の544.7kPaゲージ圧(79psig)(平均)を占めた。この時点でサンプルを分析した

ところ、シクロペンチルジクロロシラン86.0%、ジシクロペンチルジクロロシラン3.7%、ジシクロペンチルクロロシラン4.9%及びシクロペンチルトリクロロシラン5.4%の収率であった。

【0102】次いで、前記2%酸素の圧力を下げ、1.68~1.79 MPaゲージ圧(244~260 psig)に4時間維持した。この期間、温度は170.1℃~171.8℃であった。前記2%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の137.9 kPaゲージ圧(20 psig)(平均)を占めた。この時点ではサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン69.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン9.4%、ジシクロペンチルクロロシラン5.6%及びシクロペンチルトリクロロシラン15.3%であった。

【0103】前記2%酸素の圧力を上げ、6.7~7.2 MPaゲージ圧(974~1040 psig)に3時間維持した。この期間、温度は170.1℃~171.3℃であった。前記2%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の5.35 MPaゲージ圧(776 psig)(平均)を占めた。この時点ではサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン49.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン12.8%、ジシクロペンチルクロロシラン5.7%及びシクロペンチルトリクロロシラン31.8%の収率であった。

【0104】翌日、反応混合物を170.0℃~182.0℃の温度で2時間15分ヘリウム雰囲気に曝した。この期間を通じて圧力を1.49~1.78 MPaゲージ圧(216~258 psig)に維持した。この時点ではサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン44.0%、ジシクロペンチルジクロロシラン15.9%、ジシクロペンチルクロロシラン5.8%及びシクロペンチルトリクロロシラン34.3%の収率であった。

【0105】次いで、反応混合物を温度169.5℃~173.2℃で3時間、0.57%酸素(残り窒素)に曝した。この期間を通じて圧力を1.81~1.9 MPaゲージ圧(262~276 psig)に維持した。前記0.57%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の248.2 kPaゲージ圧(36 psig)(平均)を占めた。この時点ではサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン36.5%、ジシクロペンチルジクロロシラン21.3%、ジシクロペンチルクロロシラン6.0%及びシクロペンチルトリクロロシラン36.2%の収率であった。翌日、この反応混合物に追加の1.5 mLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。この混合物中に0.57%酸素を、温度169.7℃~171.1℃で5時間40分バージした。この期間を通じて圧力を1.76~1.9 MPaゲージ圧(256~274 psig)に維持した。前記0.57%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の227.5 kPaゲージ圧(33 psig)(平均)50

を占めた。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン19.4%、ジシクロペンチルジクロロシラン34.0%、ジシクロペンチルクロロシラン6.3%及びシクロペンチルトリクロロシラン40.3%の収率であった。

【0106】実験26:ステップ1-シクロペンテンとジクロロシランのヒドロシリル化によるシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0107】ジクロロシラン(654.3 g-6.48モル)を2500.0 g(36.70モル)の冷却したシクロペンテン(2)に加えた。この混合物に、3.3 mLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。この反応混合物及び触媒を3.8 L(1ガロン)の供給タンクに移し、次いで不活性にしたヘリウムをバージした7.6 L(2ガロン)の反応器に供給した。138.6℃~143.5℃の温度で9時間ヘリウム雰囲気下に連続的攪拌をしながらヒドロシリル化を行った。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン86.6%、シクロペンチルクロロシラン9.3%及びジシクロペンチルクロロシラン2.3%であった。反応の5時間10分後に3.3 mLの塩化白金酸触媒溶液を加えることにより、この反応混合物を再触媒した。反応圧は979.1~108.9 kPaゲージ圧(142~158 psig)であった。

【0108】低沸点揮発分、特にジクロロシランを、共通の実験室ガラス器具中で、大気圧下に48.0℃~49.5℃(ポット)及び41.1℃~42.4℃(蒸気)の範囲の温度で1.5時間の期間反応混合物からストリップした。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン90.7%、シクロペンチルクロロシラン5.1%、ジシクロペンチルクロロシラン3.4%及びシクロペンチルトリクロロシラン0.8%の収率であった。

【0109】実験26:ステップ2-シクロペンテンとシクロペンチルジクロロシランのヒドロシリル化によるジシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0110】ステップ1で製造された反応混合物(ジクロロシランをストリップしたもの)に375.0 gの追加のシクロペンテン(2)を加えた。この反応混合物(7.6 L(2ガロン)の反応器中にある)をヘリウム雰囲気下、168.7℃~172.0℃の範囲の温度にて、6時間0.57%酸素(残り窒素)のバージに付した。反応圧力は1.7~1.8 MPaゲージ圧(242 psig~260 psig)に維持した。前記0.57%酸素は反応混合物の上の蒸気圧の248.2 kPaゲージ圧(36 psig)(平均)を占めた。この時点ではサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン7.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン80.0%、ジシクロペンチルクロロシラン5.6%及びジシクロペンチルトリクロロシラン6.7%の収率であっ

た。

【0111】実験27：ステップ1-シクロペンテンとジクロロシランのヒドロシリル化によるシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0112】ジクロロシラン(647.4g-6.4モル)を2501.75g(36.7モル)の冷却したシクロペンテン(2)に加えた。この混合物に、3.3mLの塩化白金酸触媒溶液を加えた。この反応混合物及び触媒を3.8L(1ガロン)の供給タンクに移し、次いで不活性にしたヘリウムをバージした7.6L(2ガロン)の反応器に供給した。137.8℃～142.4℃の温度で6時間20分ヘリウム雰囲気下に連続的攪拌しながらヒドロシリル化を行った。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン84.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン0.5%、シクロペンチルクロロシラン10.0%及びジシクロペンチルクロロシラン2.3%の収率であった。

【0113】3時間35分後に3.3mLの塩化白金酸触媒溶液をこの反応混合物に加えることにより、この反応混合物を再触媒した。反応圧は1.0～1.12MPa 20ゲージ圧(146～162psi)であった。

【0114】低沸点揮発分、特にジクロロシランを、共通の実験室ガラス器具中で、大気圧下に43.0℃～46.0℃(ポット)及び37.7℃～38.8℃(オ

バーヘッド)の範囲の温度で1.5時間の期間、反応混合物からストリップした。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン90.9%、ジシクロペンチルジクロロシラン0.5%、シクロペンチルクロロシラン4.4%及びジシクロペンチルクロロシラン4.2%の収率であった。

【0115】実験27：ステップ2-シクロペンテンとシクロペンチルジクロロシランのヒドロシリル化によるジシクロペンチルジクロロシランの製造。

【0116】ステップ1で製造された反応混合物(ジクロロシランをストリップしたもの)に753.0gの追加のシクロペンテン(2)を加えた。この反応混合物(7.6L(2ガロン)の反応器中にある)を、170.3℃～171.9℃の範囲の温度にて、6.5時間の期間、0.57%酸素(残り窒素)のバージに付した。圧力を1.8～1.9MPaゲージ圧(262～282psi)に維持した。前記0.57%酸素は前記反応混合物の上の蒸気圧の475.7kPaゲージ圧(69psi) (平均)を占めた。この時点でサンプルを分析したところ、シクロペンチルジクロロシラン8.7%、ジシクロペンチルジクロロシラン77.3%、ジシクロペンチルクロロシラン6.9%及びジシクロペンチルトリクロロシラン7.1%の収率であった。

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム ジェームズ シュルツ, ジュニア
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, パチャナン 302

(72)発明者 シーン パトリック ダバーン
アメリカ合衆国, ミシガン, オーバーン,
タウンライン 1820